



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2002-0087205  
Application Number

출원년월일 : 2002년 12월 30일  
Date of Application DEC 30, 2002

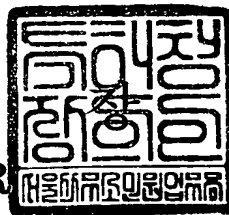
출원인 : 주식회사 하이닉스반도체  
Applicant(s) Hynix Semiconductor Inc.



2003 년 10 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER





## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0024
【제출일자】	2002. 12. 30
【국제특허분류】	H01L
【발명의 명칭】	포토레지스트 패턴 형성방법
【발명의 영문명칭】	Forming method of photoresist pattern
【출원인】	
【명칭】	주식회사 하이닉스반도체
【출원인코드】	1-1998-004569-8
【대리인】	
【성명】	이후동
【대리인코드】	9-1998-000649-0
【포괄위임등록번호】	1999-058167-2
【대리인】	
【성명】	이정훈
【대리인코드】	9-1998-000350-5
【포괄위임등록번호】	1999-054155-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	복철규
【성명의 영문표기】	BOK, Cheol Kyu
【주민등록번호】	640725-1066613
【우편번호】	120-103
【주소】	서울특별시 서대문구 홍은3동 7/1 204-8
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정재창
【성명의 영문표기】	JUNG, Jae Chang
【주민등록번호】	641025-1144521

【우편번호】 134-797

【주소】 서울특별시 강동구 상일동 주공7단지 724-303

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 신기수

【성명의 영문표기】 SHIN,Ki Soo

【주민등록번호】 560726-1000910

【우편번호】 463-070

【주소】 경기도 성남시 분당구 야탑2동 기산아파트 307동 1301호

【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인  
이후동 (인) 대리인  
이정훈 (인)

【수수료】

【기본출원료】	13 면	29,000 원
【가산출원료】	0 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	0 항	0 원
【합계】	29,000 원	

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)\_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 포토레지스트 패턴의 선폭 (linewidth)을 감소시킬 수 있는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 일반적인 리소그래피 공정에 의하여 형성된 포토레지스트 패턴 전면에 산 함유 유기막을 도포하여, 산을 포토레지스트 패턴 내부로 확산시킨 다음, 산이 확산된 부분의 포토레지스트를 알칼리 용액으로 식각함으로써 포토레지스트 패턴의 선폭을 줄일 수 있는 방법에 관한 것이다.

**【대표도】**

도 2



## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

포토레지스트 패턴 형성방법{Forming method of photoresist pattern}

## 【도면의 간단한 설명】

도 1은 노광에너지 증가에 따라 포토레지스트 패턴의 선폭 및 프로파일이 변화되는 과정을 나타낸 도면.

도 2는 본 발명에 따른 패턴 형성방법을 나타낸 도면.

도 3은 종래의 공정에 의해 형성된 패턴의 SEM 사진.

도 4는 본 발명의 공정에 의해 형성된 패턴의 SEM 사진.

## &lt; 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 &gt;

100, 106 : 포토레지스트 패턴 102 : 산 함유 유기막

104 : 산 확산 영역

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<8> 본 발명은 포토레지스트 패턴의 선폭 (linewidth)을 감소시킬 수 있는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 일반적인 리소그래피 공정에 의하여 형성된 포토레지스트 패턴 전면에 산 함유 유기막을 도포하여, 산을 포토레지스트 패턴 내부로 확산시킨 다음, 산이 확산된 부분의 포토레지스트를 알칼리 용액으로 식각함으로써 포토레지스트 패턴의 선폭을 줄일 수 있는 방법에 관한 것이다.



<9> 포토레지스트 패턴의 선폭을 감소시키기 위하여 종래에 가장 흔하게 사용하는 방법 중 하나는 노광에너지 (exposure energy)를 증가시키는 것이다. 노광에너지를 증가시키는 방법은 패턴의 선폭을 줄이는데 매우 효과적인 방법이지만, 도 1에 나타낸 바와 같이 에너지가 증가됨에 따라 회절 (diffraction)되는 빛의 양도 커지게 되어 패턴 모양이 삼각형 모양으로 변할 뿐만 아니라 패턴의 두께도 줄어든다.

<10> 이러한 삼각형 모양의 패턴과 레지스트 두께 감소는 후속 식각 공정에 악영향을 미치게 되는데, 구체적으로 삼각형 모양의 패턴은 패턴의 선폭을 측정할 때 측정의 재현성을 저하시킬 뿐 아니라 하층막에 그대로 전사되어 후속 식각 패턴의 모양도 삼각형으로 만들기 때문에 저항의 증가와 같은 문제가 발생된다. 또한, 레지스트 두께 감소는 하층막 식각 공정시, 플라즈마 (plasma)에 대한 마스크 기능을 충분히 제공해 줄 수 없기 때문에, 식각 패턴이 변형되거나 심할 경우 패턴이 끊어지는 문제가 발생된다.

**【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**

<11> 이에 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 발생시키지 않고 포토레지스트 패턴의 선폭을 감소시킬 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

**【발명의 구성 및 작용】**

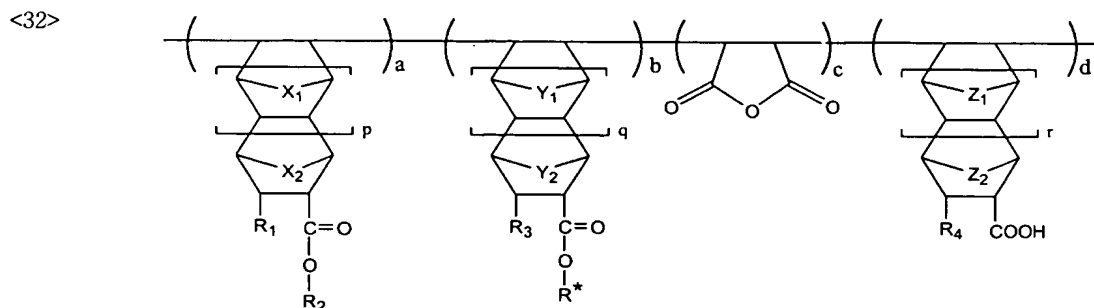
<12> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 일반적인 리소그래피 공정에 의하여 형성된 포토레지스트 패턴 전면에 산 함유 유기막을 도포하여, 산을 포토레지스트 패턴 내부로 확산시킨 다음, 산이 확산된 부분의 포토레지스트를 알칼리 용액으로 식각함으로써 패턴의 선폭을 줄일 수 있는 방법을 제공한다.

<13> 이하 본 발명을 도 2를 예로 들어 상세히 설명한다.

- <14> 본 발명에서는 우선, 하기와 같은 단계를 포함하는 포토레지스트 패턴 형성방법을 제공한다:
- <15> (a) 리소그래피 공정에 의하여 포토레지스트 패턴 (100)을 형성하는 단계;
- <16> (b) 상기 포토레지스트 패턴 전면에 산 함유 유기막 (102)을 도포하는 단계;
- <17> (c) 상기 결과물을 베이킹하는 단계; 및
- <18> (d) 상기 결과물을 알칼리 현상액으로 현상하여 선폭이 감소된 포토레지스트 패턴 (106)을 얻는 단계.
- <19> 상기 (a) 단계는 일반적인 포토리소그래피 공정에 의한 포토레지스트 패턴 형성공정으로 서,
- <20> (a-1) 반도체 기판 위에 화학증폭형 포토레지스트용 조성물을 도포한 다음 베이킹하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;
- <21> (a-2) 상기 결과물을 노광하는 단계;
- <22> (a-3) 상기 결과물을 베이킹하는 단계; 및
- <23> (a-4) 상기 결과물을 현상하는 단계를 포함한다.
- <24> 상기 (b) 단계에서의 산 함유 유기막은 수용성 고분자, 강산 및 물을 포함하며, 이때 수용성 고분자 물질은 특별히 제한되지는 않으나, 폴리비닐피롤리돈 수지인 것이 바람직하고, 강산도 특별히 제한되지는 않으나 술폰산인 것이 바람직하다.
- <25> 상기 (a) 단계에서의 포토레지스트 패턴의 높이, 즉 (a-1) 단계에서 도포하는 포토레지스트 막의 두께는 200~300Å인 것이 바람직하고, (b) 단계에서 도포하는 산 함유 유기막의 두께는 상기 포토레지스트 패턴 상부로부터 100~1000Å인 것이 바람직하다.

- <26> 한편, 상기 (c) 단계의 베이크 공정은 산 확산 베이크 (acid diffusion bake) 공정으로서 50~150℃ 온도에서 30~90초간 수행하는 것이 바람직하다. 이 단계의 베이크 공정의 목적은 상층 유기막에 존재하는 산을 포토레지스트 패턴 내부로 확산시켜 산이 존재하는 영역 (104)을 증가시킴으로써 알칼리 현상액으로 식각되는 부위를 증가시킨다.
- <27> 이때, 산 확산 베이크의 온도가 높을수록, 유기막의 두께가 두꺼울수록 산 확산 거리가 길어지는 원리를 이용하여 패턴의 선폴을 원하는 크기로 조절할 수 있다.
- <28> 상기 (d) 단계의 알칼리 현상액은 일반적으로 사용되는 TMAH 수용액뿐만 아니라, KOH 수용액 또는 NaOH 수용액을 사용할 수도 있다. 이때, 알칼리 처리시간에 비례하여 패턴의 선폴이 작아지므로 처리 시간을 조절함으로써 목표로 하는 선폴을 얻을 수 있으며, 알칼리 용액의 농도를 높이면 레지스트의 식각 속도가 빨라지므로 처리속도 (throughput)를 향상시킬 수 있는데, 2.38 중량%의 TMAH 수용액으로 30~60초간 처리하는 것이 바람직하다.
- <29> 상기 (a-2) 단계에서의 노광원은 ArF (193nm), KrF (248nm), F<sub>2</sub> (157nm) 또는 EUV (13nm)를 사용할 수 있고, 노광에너지는 10~30mJ/cm<sup>2</sup>인 것이 바람직하다.
- <30> 상기 (a-1) 단계의 포토레지스트 조성물은 일반적인 화학증폭형 포토레지스트 물질이면 무엇이든 사용가능하나, 특히 하기 화학식 1의 중합반복단위를 포함하는 중합체를 포함할 수 있다.
- <31> [화학식 1]





<33> 상기 식에서,

<34>  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Z_1$  및  $Z_2$  는 각각  $CH_2$  또는  $CH_2CH_2$ 이고,

<35>  $R_1$ ,  $R_3$  및  $R_4$  는 각각 수소; 또는 치환되거나 치환되지 않은  $C_1 \sim C_{10}$  알킬이며,

<36>  $R_2$  는  $C_1 \sim C_{10}$  히드록시알킬이고,

<37>  $R^*$ 는 산에 민감한 보호기 (acid labile group)이며,

<38>  $p$ ,  $q$  및  $r$  은 각각 0~2 중에서 선택되는 정수이고,

<39>  $a : b : c : d$  는 5~90 mol% : 5~90 mol% : 0~90 mol% : 0~90 mol%이다.

<40> 또한, 상기 포토레지스트는 상기 화학식 1의 중합반복단위에 더하여 아크릴레이트계 중합반복단위를 포함하는 혼합된 형태 (hybrid type)의 공중합체를 포함할 수도 있다.

<41> 이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<42> 실시예 1.

<43> PR (Clariant사 AX1020P 제품)을 도포하고 120 °C 온도에서 90 초 동안 베이킹하여 PR 막을 형성하였다. PR 막을 ArF용 노광장비로 노광하고, 120°C 온도로 90초 동안 가열한 다음 2.38wt% TMAH 수용액으로 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성시켰다 (선폭 100nm, 도 3 참조).

<44> 다음, 형성된 포토레지스트 패턴 상부에 본 발명의 폴리비닐피롤리돈, 술폰산 및 증류수로 이루어진 유기막 조성물을 패턴 상부로부터 두께 2,400 Å이 되도록 도포한 다음 120℃에서 90 초간 산이 확산되도록 베이킹 하였다. 그런 다음 2.38 wt% TMAH 수용액으로 40초간 현상하여 선폭이 20nm 감소된 패턴을 얻었다 (선폭 80nm, 도 4 참조).

【발명의 효과】

<45> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 공정은 신규한 장비 등의 투자 없이도 간단한 습식 현상 공정에 의해 용이하게 패턴의 선폭을 감소시킬 수 있으므로 비용 절감의 효과가 크며, 궁극적으로는 DRAM 또는 MPU 등의 트랜지스터 선폭을 감소시킴으로써 반도체 소자의 동작속도를 빠르게 할 수 있고, DRAM에서의 비트 라인 선폭을 감소시킴으로써 캐패시턴스 (capacitance)를 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- (a) 리소그래피 공정에 의하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;
- (b) 상기 포토레지스트 패턴 전면에 산 함유 유기막을 도포하는 단계;
- (c) 상기 결과물을 베이킹하는 단계; 및
- (d) 상기 결과물을 알칼리 현상액으로 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 (a) 단계는

- (a-1) 반도체 기판 위에 화학증폭형 포토레지스트용 조성물을 도포한 다음 베이킹하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;
- (a-2) 상기 결과물을 노광하는 단계;
- (a-3) 상기 결과물을 베이킹하는 단계; 및
- (a-4) 상기 결과물을 현상하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 산 함유 유기막은 수용성 고분자 물질로 이루어진 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서,

상기 산 함유 유기막은 폴리비닐피롤리돈 수지와; 술폰산 및 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 (a) 단계에서의 포토레지스트 패턴의 높이는  $200\sim300\text{\AA}$  이고, (b) 단계에서 도포하는 산 함유 유기막의 두께는 상기 포토레지스트 패턴 상부로부터  $100\sim1000\text{\AA}$  인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 단계의 베이킹 공정은  $50\sim150^{\circ}\text{C}$  온도에서 30~90초간 수행하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

상기 (d) 단계의 알칼리 현상액은 TMAH 수용액, KOH 수용액 또는 NaOH 수용액인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 8】

제 2 항에 있어서,

상기 (a-2) 단계에서의 노광원은 ArF (193nm), KrF (248nm), F<sub>2</sub> (157nm) 또는 EUV (13nm)인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 9】

제 2 항에 있어서,

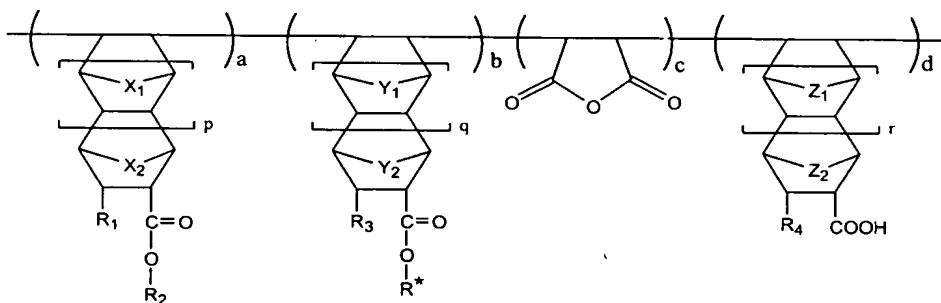
상기 (a-2) 단계에서의 노광에너지는 10~30mJ/cm<sup>2</sup>인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 10】

제 1 항에 있어서,

상기 (a-1) 단계의 화학중폭형 포토레지스트 조성물에 포함되는 포토레지스트 중합체는 하기 화학식 1의 중합반복단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

[화학식 1]



상기 식에서,

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub> 는 각각 CH<sub>2</sub> 또는 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>이고,



$R_1$ ,  $R_3$  및  $R_4$  는 각각 수소; 또는 치환되거나 치환되지 않은  $C_1 \sim C_{10}$  알킬이며,

$R_2$  는  $C_1 \sim C_{10}$  히드록시알킬이고,

$R^*$  는 산에 민감한 보호기이며,

$p$ ,  $q$  및  $r$  은 각각 0~2 중에서 선택되는 정수이고,

$a : b : c : d$  는 5~90 mol% : 5~90 mol% : 0~90 mol% : 0~90 mol%이다.

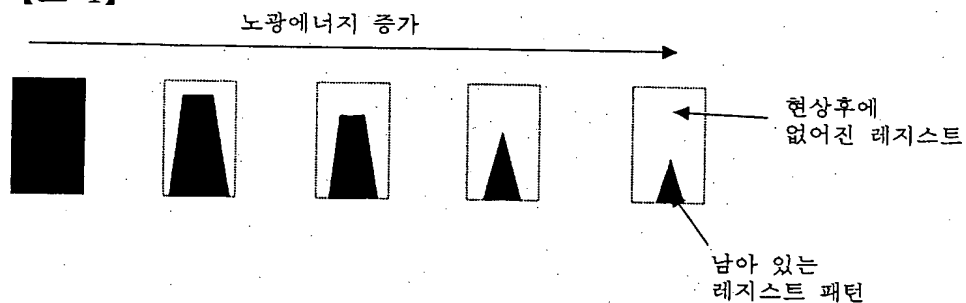
【청구항 11】

제 10 항에 있어서,

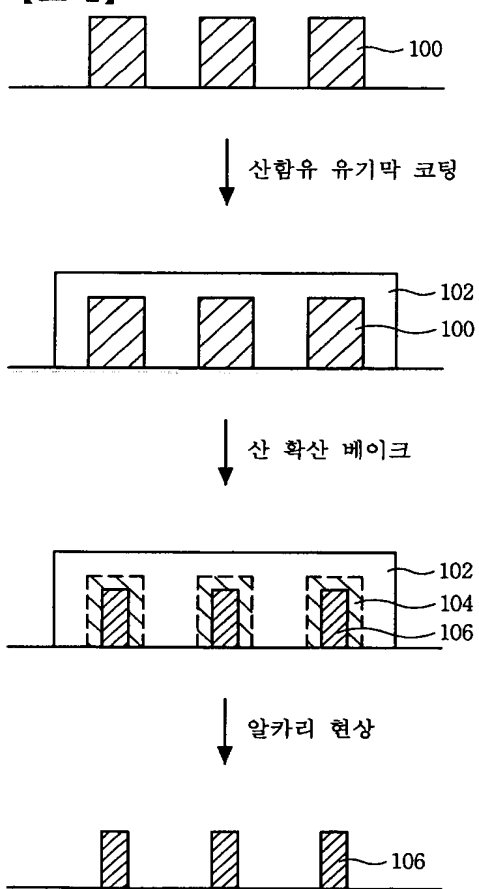
상기 포토레지스트 중합체는 상기 화학식 1의 중합반복단위에 더하여 아크릴레이트계 중합반복단위를 포함하는 혼합된 형태 (hybrid type)의 공중합체인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

## 【도면】

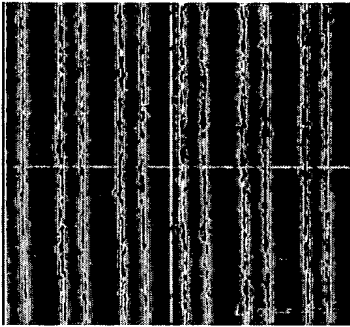
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

